

平成 21 年 12 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007-2008
 課題番号：19560333
 研究課題名（和文） ガスフロースパッタ法による次世代ナノパーティクル
 磁気記録媒体薄膜の開発
 研究課題名（英文） Preparation of nanoparticle magnetic recording media
 by gas flow sputtering
 研究代表者
 石井 清（ISHII KIYOSHI）
 宇都宮大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：30134258

研究成果の概要：

本研究では、宇都宮大学独自のガスフロースパッタ法を用いることにより、次世代の超高密度ハードディスク磁気記録媒体の実現を目指して、ナノ磁性粒子（次世代では太さが10nm、次世代では5nm程度の縦長粒子または球形粒子）を敷き詰めた構造のナノ粒子薄膜の開発を目指した。その結果、幅約10 nmの柱状の粒子からなるCo-Ptナノ粒子構造薄膜作製に成功した。さらに、より大きな結晶磁気異方性を有するL1₀構造のFePtについて同様な粒子構造を実現することを目指した。通常のスパッタ法では基板を加熱しないとL1₀構造の薄膜は得られないが、ガスフロースパッタ法では基板加熱のない状態においても、規則度は低いがL1₀構造に規則化した薄膜が成長することを見出し、ナノ粒子構造の形成の可能性を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：磁気記録媒体、垂直磁気記録媒体、スパッタ膜、ガスフロースパッタ法、鉄白金

1. 研究開始当初の背景
 近年、スピントネル素子を用いた高性能磁

気ヘッドと垂直磁気記録の実用化により、ハードディスク（HDD）における記録密度は、

1 Tb/in² (現在の約10倍) という驚異的な密度が視野に入ってきた。しかしながら、その媒体は現状の相分離型薄膜では対応できず、“パターン媒体”や究極の“ナノパーティクル媒体”が不可欠と考えられている。そして、“ナノパーティクル媒体 [図1に構造図を示す]”の実現には、次の二つの革新が必要であるとされている。すなわち、(1) 図1のように、ナノ磁性粒子(次世代では太さが10nm、次次世代では5nm程度の縦長粒子または球形粒子)を敷き詰めた構造のナノ粒子薄膜の作製、(2) 磁性粒子が小さくなくても磁化の熱揺らぎが起きない大きな磁気異方性を持つ材料またはその付加機構の開発、である。

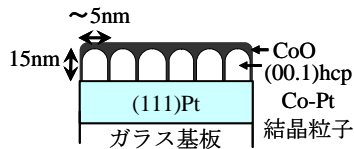


図1 Co-Pt ナノパーティクル磁気記録媒体

2. 研究の目的

上述した(1)(2)の課題を以下の手段により解決することを目的とする。

(1)については、ガスフロースパッタ法(GFS法)と呼ぶCVD領域(100Pa)の高圧力スパッタ法を用いることにより「ナノ粒子薄膜成長」を可能にする。

(2)については、酸素を添加したCo-Pt合金、およびL₁₀相のFe-Pt合金において、結晶性を向上させ、粒子間分離を完全にすることにより大きな磁気異方性を誘導することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、Co-Pt系およびFe-Pt系合金について、ナノ粒子薄膜成長技術の確立と、記録媒体としての磁気特性導出を目指している。すでに、Co-Pt系について10nmほどの粒子構造の薄膜が得られ、その垂直方向の保磁力は7 kOeほどの非常に高い値を実現している。他の材料系含めて、低温形成による微結晶では保磁力が高々2 kOe程度であり、この材料系が記録媒体材料として非常に有望であるといえ

る。

しかし現状では、粒子は数個が集まり二次グレインを形成している。この磁気特性を保ちつつ、各粒子を分離させて成長させる方法を確立する必要がある。さらに、より磁気異方性が大きなFe-Pt系についても同様の構造とより高い保磁力を導出することが本研究全体の目標である。要約すると、

(1) Co-Pt、Fe-Pt系合金について、ナノ粒子構造薄膜の成長条件を実験的に明らかにすること。

(2) ナノ粒子構造の高保磁力発現機構を解明すること。

(3) Fe-Pt系合金では、非常に高い結晶磁気異方性を示すためにはL₁₀構造にFeとPtが規則配列した構造を取らなければならない。ガスフロースパッタ法では低温において規則化が進むことが期待される。その点を実験的に明らかにする。

これらの実験を通して、磁性粒子が小さくなくても磁気記録信号が消失しない超高密度の磁気記録媒体を作製する指針を得る。

4. 研究成果

4.1 Co-Pt 薄膜について

前年度までの研究において、Pt(111)下地膜の上にガスフロースパッタ法(GFS法)により堆積させたCo-Pt薄膜が、約10 nmの柱状の粒子からなり、7 kOeという高い垂直保磁力を生じることを明らかにできた。このような薄膜が基板加熱による相分離過程を利用せずに形成できた例はなく、GFS法における特異な薄膜堆積過程によりナノパーティクル媒体の直接作製の可能性が示されたことになる。そのような分離されたナノ粒子構造が形成される場合、下地とのヘテロエピタキシャル成長の過程が重要であることを考え、今回、Co-Ptを堆積する前にPt下地上へArイオンシャワーを施し、表面構造を変化させ、その効果を調べた。

具体的には、GFS法により作製したCo₇₅Pt₂₅(20 nm)/Pt(200 nm)垂直磁化膜について、Pt下地層へのArイオンシャワーを加えて、

得られるCo-Pt薄膜の構造と磁気特性を調べた。そして、以下の知見を得た。

- 1) Arイオンシャワーにより、Pt下地層表面を8分間エッチングすることにより、保磁力は3.3 kOeから6.3 kOeまで増加する。その現象について、イオンシャワーによりPt(111)面間隔が増大し、その下地の影響を受けて、Co-Pt(00, 2)面間隔が増大したことが主な原因であり、配向性も影響している。
- 2) Arイオンシャワーにより、Pt下地層表面を8分間エッチングすることにより、角形比は0.6から0.9まで増加し、ほぼ1に近い値となった。イオンシャワーによりPt下地層表面が平坦となり、平均粒径も小さく、その下地の影響を受けてCo-Pt薄膜の[00, 1]方向の配向性が良くなったことが主な原因であると考えられる。

これらの結果より、GFS法により作製した $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}/\text{Pt}$ において、磁性層であるCo-Ptナノ粒子は、下地層であるPtの結晶構造や微細形状（モフォロジー）に大きく影響されて成長すると考えられる。そのため、もし、Pt表面に規則的な成長核を形成することができれば、その影響を受けて柱状の磁性粒子が規則的に成長し、超高記録密度のナノパーティクルメディアを薄膜の直接成長過程を利用して作製できるものと期待できることを明らかにした。

4.2 FePt 薄膜について

FePt は $L1_0$ 構造に規則化することによりハードな磁性が現れるため、まず、 $L1_0$ 構造に規則化した薄膜を得ることが必要である。次に、ナノ粒子構造を形成させるためになるべく低温で成長させることが求められる。本研究では、GFS法において、規則化した薄膜を得る条件を明らかにした。その結果、通常のスパッタ法などに比べて、低い温度において規則化した FePt 薄膜が成長することを明らかにした。

以下、作製条件と得られる薄膜の構造と磁気特性の関連性をまとめる。

1) アニールによる規則化について

基板を加熱せずに（基板温度は約 80°C ）60 nmの厚さの試料を成膜して、その後のアニールの効果を調べた。図2にそれらのX線回折パターンを示す。

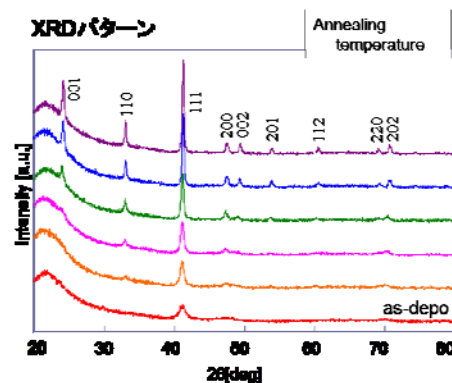


図2 様々な温度でアニールしたFePt薄膜のX線回折パターン。下から成膜後、 313°C 、 363°C 、 413°C 、 513°C 、 613°C で30分アニールした試料。

図のように 313°C で規則化が始まり（001回折線および110回折線が現れる）、 413°C で規則度は0.84、 513°C 以上では完全規則化した。保磁力は面内方向では 413°C で14kOe、 463°C 以上で減少するが12kOe以上の高い値を示すことが明らかになった。

2) 基板加熱による規則化について

薄膜の成長時に基板を加熱してその効果を調べた。図3に様々な温度で成長した薄膜のX線回折パターンを示す。

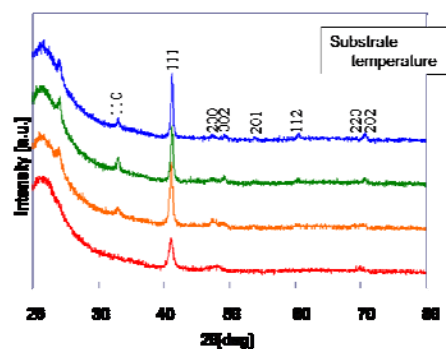


図3 様々な温度で成膜したFePt薄膜のX線回折パターン。下から、 80°C 、 300°C 、 400°C 、

500°Cで成膜した試料。

基板温度が300°Cで規則度は0.71となり低温でも高い規則度をもつFePt薄膜を作製することができた。400°Cでは規則度は、組成を考慮した規則度の最大値に近い値をとりほぼ完全規則化し、保磁力は12.8kOeと大きな値を示した。

このような低温で規則化が進む原因として、GFS法においては熱化された蒸気が堆積することにより、低温相であるL1₀構造が形成され易いことが考えられる。実際に、膜厚が450nm程度の厚膜では、80°Cの基板温度においても規則化することが確認されている。

このようなFePtの低温規則化が進むことは、他の薄膜作製法においては観測されたことが無く、GFS法の大きな特徴である。これらの結果より、GFS法を用いることによりFePtナノパーティクル媒体の直接形成の可能性が示されたと言える。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

- ① H. Sakuma, H. Kawano, K. Ishii, and T. Taniyama, “Low-temperature Ordering in FePt Films Deposited by Gas Flow Sputtering,” *Journal of the Magnetics Society of Japan*, vol.33, pp.167-170 (2009). 査読あり
- ② H. Aoshima, H. Suzuki, H. Sakuma, and K. Ishii, “Fabrication of Fe nanoparticles with sizes ranging from 30 to 170 nm by gas flow sputtering,” *Journal of Applied Physics*, vol.105, pp.07B519-07B521 (2009). 査読あり
- ③ H. Sakuma and K. Ishii, “Gas Flow Sputtering: Versatile Process for The Growth of Nanopillars, Nanoparticles, and Epitaxial Thin Films,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol.321, pp.872-875 (2009). 査読あり
- ④ H. Sakuma, K. Nishiguchi, S. Mifuji, and K. Ishii, “Magnetic Properties of Co-Pt Nanopillars as Function of Lattice Parameter and Morphology of Pt Underlayer,” *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, vol.34, pp.133-136 (2009). 査読あり
- ⑤ K. Ishii, Y. Saitou, K. Furutani, H. Sakuma, and Y. Ikeda, “Estimation of optimum ion energy for the reduction of resistivity in bias sputtering of ITO thin films,” *IEICE TRANSACTIONS on Electronics*, vol. E91-C, pp.1653-1657 (2008). 査読あり
- ⑥ H. Sakuma, H. Tai, and K. Ishii, “TEM Analysis of Hcp-Co Films Deposited by Gas Flow Sputtering,” *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, vol.3, pp.375-378 (2008). 査読あり
- ⑦ H. Sakuma, S. Hiyama, T. Kashiwakura, and K. Ishii, “Epitaxial Growth of Fe₃O₄ on GaAs by Gas Flow Sputtering,” *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, vol.33, pp.1305-1308 (2008). 査読あり
- ⑧ H. Aoshima, H. Sakuma, and K. Ishii, “Preparation of Fe-N Nanoparticles by Gas Flow Sputtering,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.47, pp.780-783 (2008). 査読あり
- ⑨ H. Sakuma, S. Sato, R. Gomimoto, S. Hiyama, and K. Ishii, “Growth of Magnetite Epitaxial Thin Films by Gas Flow Sputtering and Characterization by FMR,” *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, vol. 4, pp. 1931-4973 (2007). 査読あり

[学会発表] (計7件)

- ① H. Sakuma (K. Ishii), “Modification of Lattice Parameter and Morphology of Pt Under-Layer and Effects on Magnetic Properties of Co-Pt Nanopillars,” *The IUMRS International*

- Conference in Asia 2008, 2008年12月12, 名古屋国際会議場
- ② H. Suzuki (K. Ishii), “Fabrication of Fe Nanoparticles by Gas Flow Sputtering Process” The IUMRS International Conference in Asia 2008, 2008年12月12, 名古屋国際会議場
- ③ Y. Satou (K. Ishii), “Fabrication and Ferromagnetic Resonance Analysis of Fe Nanoparticle Chains” The IUMRS International Conference in Asia 2008, 2008年12月12, 名古屋国際会議場
- ④ H. Aoshima (K. Ishii), “Fabrication of Fe nanoparticles with sizes ranging from 30 nm to 170 nm by gas flow sputtering” 53rd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2008年11月13日, オースチン、米国
- ⑤ 河野仁志 (石井清), ” ガスフロースパッタ法によるFePt薄膜の作製” 第32回日本磁気学会学術講演会, 2008年9月12日, 東北学院大学
- ⑥ H. Sakuma (K. Ishii), “Gas flow sputtering: a versatile process for the growth of nanoparticles, nanopillars, and epitaxial thin films,” Moscow International Symposium on Magnetism, 2008年6月23日, Moscow State University
- ⑦ H. Sakuma (K. Ishii), “TEM analysis of hcp-Co films deposited by gas flow sputtering,” Moscow International Symposium on Magnetism, 2008年2月11日, 琉球大学

[図書] (計 1 件)

- ① 石井 清, 佐久間洋志, スパッタ実務Q&A集 (金原 粲, 小島啓安, 菊池直人, 中野武雄, 岡田 修 監修), pp.305-309, 技術情報協会, 2009.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井清 (ISHII KIYOSHI)

宇都宮大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30134258

(2) 研究分担者

佐久間洋志 (SAKUMA HIOSHI)

宇都宮大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：40375522

齋藤和史 (SAITOU YOSHIFUMI)

宇都宮大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70251080